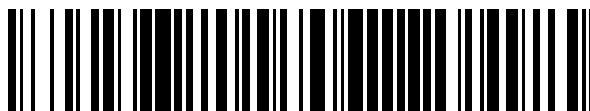


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 857**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2010 E 10767965 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2483319**

54 Título: **Polímero de propileno con mejor procesabilidad en el termoconformado**

30 Prioridad:

**01.10.2009 EP 09171954**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.12.2015**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**FORGUE, THOMAS;  
GROMADA, JÉRÔME;  
STANDAERT, ALAIN y  
DE LUCA, RITA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 554 857 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Polímero de propileno con mejor procesabilidad en el termoconformado

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un polímero de propileno que comprende al menos dos fracciones de polímero de propileno de un índice de fluidez diferente y una cantidad minoritaria de al menos un comonómero, caracterizándose además dicho polímero de propileno por intervalos específicos del índice de fluidez, contenido de sustancias solubles en xileno y cumplimiento de recuperación. Dicho polímero de propileno es particularmente adecuado para termoconformado. La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir dicho polímero de propileno, así como su uso en el termoconformado.

**10 El problema de la técnica y la técnica anterior**

En el termoconformado, una lámina de polímero blanda se monta sobre o en una forma o molde. En su forma básica un procedimiento de termoconformado comprende las etapas de

- (i) calentar la lámina hasta una temperatura a la que es blanda,
- (ii) colocar la lámina blanda sobre o en un molde, obteniendo de este modo una lámina formada,
- 15 (iii) enfriar la lámina formada hasta una temperatura a la que puede mantener su forma, y
- (iv) Retirar la lámina formada del molde.

Por el contrario, con otros procedimientos de conformado, tales como, por ejemplo, moldeo por inyección o moldeo por soplado, el termoconformado es un procedimiento de baja presión y baja temperatura.

20 Generalmente, la lámina de polímero que sirve como materia prima para el procedimiento de termoconformado se produce mediante extrusión en fundido. Por lo tanto, se habla a menudo de "extrusión-termoconformado" para denotar el procedimiento completo con las dos etapas de procesamiento diferentes de

- (i) la producción de una lámina por extrusión en fundido de un polímero, y
- (ii) la etapa de termoconformado, en la que la lámina se conforma o se forma.

25 La extrusión-termoconformado viene en numerosas variaciones. Se puede, por ejemplo realizar en línea, es decir, la lámina es alimentada directamente desde la etapa de extrusión de la lámina a la etapa de termoconformado, o fuera de línea, es decir, la lámina se almacena antes de pasar a la etapa de termoconformado.

30 Los polímeros usados en el termoconformado son, en la mayoría de los casos, polímeros termoplásticos, que pueden distinguirse en polímeros amorfos y cristalinos o semicristalinos. Los polímeros amorfos se caracterizan por que se vuelven progresivamente más blandos a medida que aumenta la temperatura. Ejemplos de tales polímeros son poliestireno y policarbonato. Por el contrario, los polímeros semicristalinos o cristalinos se caracterizan por fusión a una temperatura específica, alrededor de la cual en unos pocos grados se convierten en demasiado fluidos para el termoconformado. Ejemplos son polipropileno y polietileno.

35 Históricamente, los polímeros amorfos se prefieren en el termoconformado porque tienen una ventana de procesamiento más amplia que los polímeros (semi)cristalinos. El poliestireno, por ejemplo, se puede termoconformar a una temperatura entre 127 °C y 180 °C, es decir, tiene una ventana de procesamiento de más de 50 °C. Por el contrario, el polipropileno se convierte en demasiado fluido por encima de su temperatura de fusión y, por lo tanto, generalmente es termoconformado a una temperatura que debe estar por debajo del punto de fusión pero lo suficientemente alta como para ser termoconformable. Por lo tanto, ventana de procesamiento de polipropileno es de solo aproximadamente 3 °C (véase J.L. Throne, Understanding Thermoforming, Carl Hanser Verlag, Munich, 1999, página 12).

45 Sin embargo, el polipropileno es de gran interés, ya que ofrece buenas propiedades mecánicas y químicas en combinación con una buena economía. Por lo tanto, las empresas de termoconformado, así como los productores de polímeros, han emprendido importantes esfuerzos de investigación y desarrollo para hacer que el polipropileno sea más adecuado para su uso en el termoconformado. Hasta ahora, sin embargo, los esfuerzos para ampliar la ventana de procesamiento del polipropileno en el termoconformado no han tenido éxito.

Todavía existe la necesidad en la industria de polipropilenos con procesabilidad mejorada en el termoconformado, preferentemente sin sacrificar otras propiedades, tales como, por ejemplo, procesabilidad en la etapa de extrusión en fundido, o propiedades mecánicas de los artículos finales termoconformados.

50 Es por tanto un objetivo de la presente invención es proporcionar un polímero de propileno que es adecuado para termoconformado.

También es un objetivo de la presente invención es proporcionar un polímero de propileno con una procesabilidad mejorada en el termoconformado.

Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un polímero de propileno con buenas propiedades ópticas.

- 5 Adicionalmente, es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un polímero de propileno con buenas propiedades mecánicas.

Además, es un objetivo de la presente invención proporcionar un polímero de propileno que tiene buenas propiedades mecánicas y ópticas en combinación con una buena procesabilidad, en particular la procesabilidad en el termoconformado.

- 10 El documento WO 99/16797 se refiere a un polipropileno que tiene propiedades de termoconformado mejoradas y divulga la producción de un copolímero bimodal que comprende dos fracciones de copolímero. No obstante, el contenido de comonomeros totales y el IF y el contenido de comonomeros de la fracción de IM más bajo no son conforme a la presente invención.

### Breve descripción de la invención

- 15 Ahora, los inventores han descubierto que se pueden cumplir cualquiera de estos objetivos, ya sea solo o en cualquier combinación, al proporcionar un polímero de propileno que comprende al menos dos fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez y una cantidad minoritaria de al menos un comonomero, caracterizándose dicho polímero de propileno además por intervalos específicos para el índice de fluidez, sustancias solubles en xileno y el cumplimiento de la recuperación.

- 20 Por lo tanto, la presente invención proporciona un polímero de propileno que comprende al menos un comonomero y al menos dos fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez, caracterizándose dicho polímero de propileno por

- un índice de fluidez en el intervalo de 0,5 dg/min a 8,0 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L a 230 °C y 2,16 kg,

- 25 - un contenido de sustancias solubles en xileno en el intervalo de 1,0 % en peso a 4,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, y

- un cumplimiento recuperación de al menos  $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$  y de, como máximo,  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ ,

- un contenido de comonomero total de desde 0,1 % en peso a 1,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno,

- 30 en el que la fracción con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez el intervalo de 0,2 dg/min a 1,0 dg/min, determinado según la norma ISO 1133, condición L a 230 °C y 2,16 kg, y en el que cada uno de las al menos dos fracciones de polímero de propileno tiene sustancialmente el mismo contenido de comonomero, o en el que la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo tiene al menos 80 % en peso y como máximo 95 % en peso del contenido total de comonomero del polímero de propileno.

- 35 La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción del polímero de propileno de la presente invención en al menos dos reactores de polimerización secuenciales en presencia de

(i) un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, comprendiendo dicho catalizador de Ziegler-Natta un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos soportados sobre haluro de magnesio en forma activa,

- 40 (ii) un compuesto orgánico de aluminio (Al),

(iii) un donante de electrones externo (DE), e

(iv) hidrógeno;

comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- 45 (a) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonomero en un primer reactor de polimerización para producir una primera fracción de polímero de propileno;

(b) transferencia de dicha primera fracción de polímero de propileno a un segundo reactor de polimerización; y

(c) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonomero en un dicho segundo reactor de polimerización para producir una segunda fracción de polímero de propileno,

(d) recuperación de dicho polímero de propileno después del último de los reactores de polimerización.

5 en el que la concentración de hidrógeno en al menos uno de los reactores de polimerización secuenciales es diferente de la concentración de hidrógeno en los reactores de polimerización restantes, y en el que la concentración de hidrógeno en al menos uno de los reactores de polimerización se controla de forma que se produzca en el mismo la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo como se ha definido anteriormente, a fin de producir el polímero de propileno de las reivindicaciones 1 a 10.

Adicionalmente, la presente invención proporciona artículos termoconformados producidos con el polímero de propileno de la presente invención, así como un procedimiento para producir tales artículos termoconformados.

10 Adicionalmente, la presente invención proporciona el uso del polímero de propileno de la presente invención en el termoconformado para ampliar la ventana de termoconformado en al menos 0,5 °C en comparación con un homopolímero de propileno con una sola fracción de homopolímero de propileno y un cumplimiento de recuperación de  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$  de termoconformado esencialmente en las mismas condiciones.

### Descripción detallada de la invención

15 A lo largo de la presente solicitud de patente, el índice de fluidez se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, a 230 °C y 2,16 kg.

A lo largo de la presente solicitud, los términos "polipropileno" y "polímero de propileno" se puede usar como sinónimos.

A lo largo de la presente solicitud, los términos "conformado" y "formado" se pueden usar como sinónimos.

20 Para los fines de la presente invención, se define que la "lámina" tiene un espesor en el intervalo de 500  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ .

Para ser adecuado para termoconformado, el polímero de propileno de la presente invención tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,5 dg/min a 8,0 dg/min. Preferentemente, el índice de fluidez está en el intervalo de 1,0 dg/min a 5,0 dg/min, más preferentemente en el intervalo de 1,5 dg/min a 4,5 dg/min, incluso más preferentemente en el intervalo de 2,0 dg/min a 4,0 dg/min, y lo más preferentemente en el intervalo de 2,5 dg/min a 3,5 dg/min.

25 El polímero de propileno de la presente invención se caracteriza adicionalmente por que el contenido de sustancias solubles en xileno está en el intervalo de 1,0 % en peso a 4,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno. Preferentemente, el contenido de sustancias solubles en xileno es al menos 1,3 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno.

30 Preferentemente, el contenido de sustancias solubles en xileno es como máximo 3,5 % en peso, más preferentemente como máximo 3,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo 2,8 % en peso, y más preferentemente como máximo 2,5 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno. El contenido de sustancias solubles en xileno del polímero de propileno se determina disolviendo el polímero de propileno en xileno a reflujo, enfriando la solución a 25 °C, filtrando la solución y, posteriormente, evaporando el disolvente. Después, el residuo, que es la fracción soluble en xileno del polímero de propileno, se seca y se pesa. Una descripción más detallada del procedimiento para determinar el contenido de sustancias solubles en xileno se da en los ejemplos.

35 El polímero de propileno de la presente invención también se caracteriza por que el cumplimiento de recuperación es de al menos  $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$  y como máximo  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ . Preferentemente, dicho cumplimiento de recuperación es de al menos  $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ , más preferentemente al menos  $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ , incluso más preferentemente al menos  $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ , y lo más preferentemente al menos  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ . Preferentemente, dicho cumplimiento de recuperación es como máximo  $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ , más preferentemente como máximo  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ , aún más preferentemente a lo sumo  $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ , y lo más preferentemente a lo sumo  $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ . El cumplimiento de recuperación se determina a 230 °C usando un reómetro de tensión giratoria de placas paralelas. El cumplimiento de recuperación se define como la cepa recuperable dividido por la tensión aplicada durante la prueba. Una descripción más detallada del procedimiento de ensayo se da en los ejemplos.

45 Para el polímero de propileno de la presente invención es esencial que comprenda al menos un comonomero y que el contenido total de comonomero del polímero de propileno de la presente invención está en el intervalo de 0,1 % en peso a 1,0 % en peso, con respecto al peso total de del polímero de propileno. Por lo tanto, el polímero de propileno de la presente invención es un copolímero aleatorio de propileno y al menos un comonomero. Preferentemente, el contenido total de comonomero está en el intervalo de 0,2 % en peso a 0,8 % en peso, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,3 % en peso a 0,5 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno. El contenido total de comonomero puede, por ejemplo, determinarse mediante procedimientos analíticos, tales como análisis de IR o RMN, como se describe con más detalle en los ejemplos.

50 Si bien la naturaleza del comonomero no es tan importante siempre que se pueda copolimerizar con propileno en presencia de catalizadores de la polimerización de propileno, sin embargo, se prefiere que el comonomero sea una

alfa-olefina distinta de propileno. Ejemplos de alfa-olefinas adecuadas son etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metilen-penteno-1 y octeno-1. De éstos se prefieren etileno, se buteno-1 y hexeno-1. El etileno es el comonomero más preferido. Por lo tanto, el polímero de propileno más preferido es un copolímero aleatorio de propileno y etileno.

5 Durante la reacción de polimerización, el o los comonomeros se pueden introducir en las cadenas de polímero crecientes en bloques, es decir, un gran número de unidades de comonomero que se siguen una a otra; o, como alternativa, el o los comonomeros se pueden introducir en una distribución esencialmente estadística, es decir, el número de unidades de comonomero que se siguen una a otra es muy limitado. En el caso ideal para una distribución esencialmente estadística, las unidades de comonomero aisladas se intercalan entre las unidades de monómero de propileno.

10 En el polímero de propileno de la presente invención se prefiere que al menos 60 % en moles, más preferentemente al menos 70 % en moles y más preferentemente al menos 80 % en moles de la cantidad total de comonomero en el polímero de propileno está presente como unidades de comonomero individuales en las cadenas poliméricas del polímero de propileno. La cantidad de unidades de comonomero individuales puede determinarse mediante análisis RMN de acuerdo con el procedimiento descrito por G.J. Ray y col. en *Macromolecules*, vol. 10, n° 4, 1977, p. 773-778.

15 Es esencial que el polímero de propileno de la presente invención comprenda al menos dos fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez, en el que el índice de fluidez de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 dg/min a 1,0 dg/min. Preferentemente, dicho índice de fluidez de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo está en el intervalo de 0,3 dg/min a 0,9 dg/min, más preferentemente en el intervalo de 0,4 dg/min a 0,8 dg/min y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 dg/min a 0,7 dg/min. Preferentemente, el polímero de propileno de la presente invención comprende dos, tres o cuatro fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez, más preferentemente que comprende dos o tres fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez, y lo más preferentemente comprende dos fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez.

25 Se prefiere que el polímero de propileno de la presente invención comprenda de 50 % en peso a 70 % en peso, lo más preferentemente de 55 % en peso a 65 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de dicha fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo.

30 Con respecto a la distribución del comonomero en las fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez, cada una de las al menos dos fracciones de polímero de propileno tiene sustancialmente el mismo contenido de comonomero, o de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo contiene al menos 80 % en peso y como máximo 95 % en peso del contenido total de comonomero del polímero de propileno.

35 En el caso de que cada uno de las al menos dos fracciones de polímero de propileno tenga sustancialmente el mismo contenido de comonomero, es más preferido que en relación con el contenido de comonomero de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo, el contenido de comonomero de las otras fracciones de polímero de propileno es de 70 % a 130%, incluso más preferentemente de 80 % a 120 %, aún incluso más preferentemente de 90 % a 110 %, y más preferentemente de 95 % a 105 %, con la condición de que cada una de las al menos dos fracciones de polímero de propileno comprenda comonomero. Por ejemplo, si el contenido de comonomero de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo es de 0,5 % en peso, con respecto al peso total de dicha fracción de polímero de propileno, el 110 % en una otra fracción de polímero de propileno correspondería con un contenido de comonomero 0,55 % en peso, con respecto al peso total de dicha respectiva otra fracción de polímero de propileno.

45 Preferentemente, el polímero de propileno de la presente invención se caracteriza además por una alta isotacticidad, para lo cual el contenido de las péntadas mmmm es una medida. El contenido de las péntadas mmmm está preferentemente en el intervalo de 97,0 % a 99,0 %. El contenido de las péntadas mmmm se determina sobre la fracción insoluble en heptano de la fracción insoluble en xileno mediante análisis RMN de acuerdo con el procedimiento descrito por G.J. Ray y col. en *Macromolecules*, vol. 10, n° 4, 1977, p. 773-778.

50 El polímero de polipropileno de la presente invención puede contener aditivos tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizantes ligeros, secuestrantes de ácido, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificantes y colorantes. Una visión general de tales aditivos se puede encontrar en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

55 Preferentemente, los copolímeros de propileno heterofásicos pueden contener uno o más agentes de nucleación. El agente de nucleación usado en la presente invención puede ser cualquiera de los agentes de nucleación conocidos por el experto. Sin embargo, se prefiere que el agente de nucleación se seleccione del grupo que consiste en talco, sales de carboxilato, acetales de sorbitol, sales de ésteres de fosfato, tricarbamidias de benceno sustituidas y agentes de nucleación poliméricos, así como mezclas de estos. Los agentes de nucleación más preferidos son talco, sales de carboxilato, y sales de ésteres de fosfato.

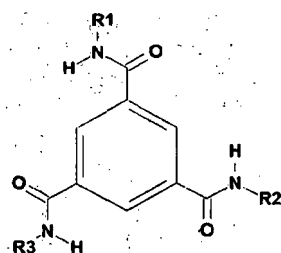
Las sales de carboxilato usadas como agentes de nucleación en la presente invención pueden ser sales de ácidos organocarboxílico. Ejemplos particulares son el benzoato de sodio y benzoato de litio. Las sales de ácido

organocarboxílico también pueden ser sales de ácidos organocarboxílico alicíclicos, preferentemente sales de ácido organocarboxílico bicíclicos y, más preferentemente, una sal de ácido biciclo [2.2.1] heptano dicarboxílico o una sal de ácido ciclohexanodicarboxílico. Los agentes de nucleación este tipo se venden como HYPERFORM® HPN-68 resp. HYPERFORM® HPN-20E de Milliken Chemical.

- 5 Ejemplos de acetales de sorbitol son dibencilidensorbitol (DBS), bis (p-metil-dibencilidensorbitol) (MDBS), bis (p-etil-dibencilidensorbitol), bis (3,4-dimetil-dibencilidensorbitol) (DMDBS), y bis (4-propilbencilideno)propilsorbitol. Se prefiere bis(3,4-dimetildibencilidensorbitol) (DMDBS). Estos sorbitoles pueden, por ejemplo, obtenerse a partir de Milliken Chemical con los nombres comerciales de Millad 3905, Millad 3940, Millad 3988, y Millad NX 8000.

- 10 Ejemplos de sales de éster de fosfato son sales de 2,2'-metilen-bis- (4,6-di-terc-butilfenil)fosfato. Tales sales de ésteres de fosfato están, por ejemplo, disponibles como NA-11 o NA-21 de Asahi Denka.

Ejemplos de tricarboxamidas sustituidas son aquellos de fórmula general



- 15 en la que R1, R2 y R3, independientemente uno de otro, se seleccionan de alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> o fenilo, cada uno de los cuales puede a su vez estar sustituido con alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, hidroxilo, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o alquiloxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> etc. Ejemplos de alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, hexilo, heptilo, octilo o 1,1,3,3-tetrametil-butilo. Ejemplos de cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> son ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, adamantilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo o 2,3-dimetilciclohexilo. Tales agentes de nucleación se divulgan en el documento 03/102069 y en Blomenhofer et al. en *Macromolecules* 2005, 38, 3688-3695.

- 20 Ejemplos de agentes de nucleación poliméricos son agentes de nucleación poliméricos que contienen compuestos de vinilo, que se divulgan en, por ejemplo, los documentos EP-A1-0152701 y EP-A2-0368577. Los agentes de nucleación poliméricos que contienen compuestos de vinilo pueden mezclarse física o químicamente con el polipropileno. En el mezclado físico, el agente de nucleación polimérico que contiene compuestos de vinilo se mezcla con el polipropileno en un extrusor o en un mezclador. En el mezclado químico, el polipropileno que comprende el agente de nucleación polimérico que contiene compuestos de vinilo se produce en un procedimiento de polimerización que tiene al menos dos etapas, en una de las cuales se produce el agente de nucleación polimérico que contiene compuestos de vinilo. Los compuestos de vinilo preferidos son vinilcicloalcanos o vinilcicloalquenos que tienen al menos 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, vinilciclopentano, vinil-3-metilciclopentano, vinilciclohexano, vinil-2-metilciclohexano, vinil-3-metilciclohexano, vinilnorbornano, vinilciclopenteno, vinilciclohexeno, vinil-2-metilciclohexeno. Los compuestos de vinilo preferidos son vinilciclopentano, vinilciclohexano, vinilciclopenteno y vinilciclohexeno. Además, es posible usar mezclas de agentes de nucleación, tales como, por ejemplo, una mezcla de talco y una sal de éster de fosfato o una mezcla de talco y un agente de nucleación polimérico que contiene compuestos de vinilo.

- 35 Si bien es evidente para el experto que la cantidad de agente de nucleación que se añade depende de su eficiencia de cristalización, para los fines de la presente invención, el agente de nucleación o la mezcla de agentes de nucleación está presente en el polipropileno en una cantidad de al menos 50 ppm, preferentemente al menos 100 ppm. Está presente en una cantidad de como máximo 11.000 ppm, preferentemente como máximo 5.000 ppm, más preferentemente como máximo 4.000 ppm, incluso más preferentemente como máximo 3.000 ppm y lo más preferentemente como máximo 2.000 ppm.

- 40 El polímero de propileno de la presente invención como se ha definido anteriormente se produce mediante polimerización de propileno y al menos un comonomero en presencia de un catalizador de la polimerización de Ziegler-Natta, un compuesto orgánico de aluminio, un donante de electrones externo (DE) e hidrógeno).

Un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos soportados sobre haluro de magnesio en forma activa.

- 45 El donante interno usado en la presente invención es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ftalatos, diéteres, succinatos, dicetonas, enamino-aminas y cualquier mezcla de estos. Como alternativa a una mezcla de donantes internos en un único catalizador de la polimerización de Ziegler-Natta, también es posible usar una correspondiente mezcla de catalizadores de la polimerización de Ziegler-Natta, en la que cada uno de los

catalizadores comprende un único donante interno. El donante interno preferido es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ftalatos, diéteres, succinatos y cualquier mezcla de estos. El donante interno MÁS preferido es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ftalatos, diéteres, o mezclas de estos.

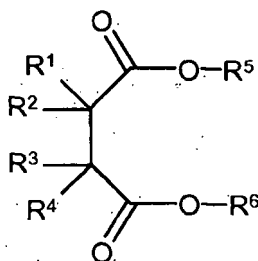
- 5 Los ftalatos adecuados se seleccionan de ftalatos de alquilo, cicloalquilo y arilo, tales como, por ejemplo, ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de dioctilo, ftalato de difenilo y ftalato de bencilbutilo. Dichos catalizadores están disponibles comercialmente en, por ejemplo, Basell, con el nombre comercial Avant.

Diéteres adecuados son 1,3-diéteres de fórmula



- 10 en la que  $R^1$  and  $R^2$  son iguales o diferentes y son radicales alquilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{18}$  o arilo  $C_7-C_{18}$ ;  $R^3$  y  $R^4$  son iguales o diferentes y son radicales alquilo  $C_1-C_4$ ; o son los 1,3-diéteres en los que el átomo de carbono en posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica formada por 5, 6 o 7 átomos de carbono y que contiene dos o tres insaturaciones. Los éteres de este tipo se divulgan en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-0 361 493 y EP-A-0 728 769. Los ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisobutil-1,3 dimetoxipropano; 2-isopropil-2-ciclo-pentil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-isoamilo-1,3-dimetoxipropano; 9,9-bis (metoximetil) fluoreno.
- 15

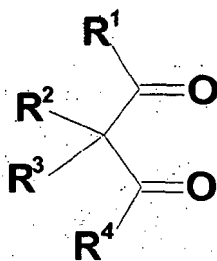
Los compuestos de succinato adecuados tienen la fórmula



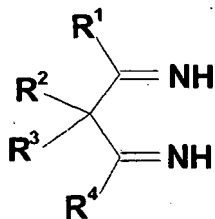
- 20 en la que  $R^1$  to  $R^4$  son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y  $R^1$  a  $R^4$ , estando unidos al mismo átomo de carbono, pueden estar unidos para formar un ciclo; y  $R^5$  y  $R^6$  son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos.

- 25 Las dicetonas adecuadas son las 1,3-dicetonas de la fórmula, en la que  $R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y  $R^2$  y  $R^3$ , estando unidos al mismo átomo de carbono, pueden estar unidos para formar un ciclo; y  $R^1$  y  $R^4$  son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos.

Las enamino-iminas adecuadas tienen la fórmula general

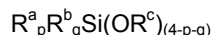


- 30 en la que  $R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y  $R^2$  y  $R^3$ , estando unidos al mismo átomo de carbono, pueden estar unidos para formar un ciclo; y  $R^1$  y  $R^4$  son iguales o diferentes entre sí y son un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos.



El compuesto orgánico de aluminio es, ventajosamente, un compuesto de alquil-aluminio de la familia de trialquil-aluminio, tal como trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, y compuestos de alquil-aluminio lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos de Al unidos entre sí por medio de átomos de O o N, o grupos SO<sub>4</sub> o SO<sub>3</sub>. Se prefiere el trietil-aluminio. Ventajosamente, el trialquil-aluminio tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH<sub>3</sub>, de menos de 1,0 % en peso con respecto al del trialquil-aluminio. Más preferentemente, el contenido de hidruro es menos de 0,5 % en peso y, lo más preferentemente, el contenido de hidruro es menos de 0,1 % en peso. El compuesto orgánico de aluminio se usar en una cantidad tal como para tener una relación molar Al/Ti en el intervalo de 1 a 1.000.

Los donantes de electrones externos (DE) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere usar un 1,3-diéter como se ha definido anteriormente o un silano. Lo más preferido es usar un silano de la fórmula general



en la que R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> denotan un radical hidrocarburo, en particular, un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que van de 0 a 3 con, siendo su suma p + q igual o inferior a 3. R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> and R<sup>c</sup> pueden elegirse de forma independiente el uno del otro y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ciclohexil)(metil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (denominados "donante C"), (fenil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (ciclopentil)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (denominado "donante D"). (Ciclopentil)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es el donante externo más preferido.

La relación molar de compuesto orgánico de aluminio y el donante externo ("Al/DE") varía 1 y 1000. Dicha relación molar Al/DE es, preferentemente, de como máximo 500, más preferentemente como máximo 200, incluso más preferentemente como máximo 100, y lo más preferentemente como máximo 50. La relación molar Al/DE es, preferentemente, de al menos 5. Está claro para el experto en la técnica que la relación molar entre el compuesto orgánico de aluminio y el donante externo ("Al/DE") debe ELEGIRSE de tal manera que el polímero de propileno resultante tiene un contenido de sustancias solubles en xileno como se ha definido anteriormente. Esto está bien dentro de las capacidades de del experto y no es necesario que se describa adicionalmente.

Para la producción de un polímero de propileno con un mayor IF, es decir, con un peso molecular promedio menor y cadenas de polímero más cortas, la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización tiene que incrementarse. Por el contrario, la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización tiene que reducirse con el fin de producir un polímero de propileno con un IF menor, es decir, con un peso molecular promedio más alto y cadenas de polímero más largas.

Antes de ser alimentado al primer reactor de polimerización, el catalizador de polimerización de Ziegler-Natta de la mezcla de catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta se somete preferentemente, una etapa de premezcla y/o de prepolimerización. En la etapa de premezcla, el trietil aluminio (TEAL) y el donante de electrones externo (DE), si está presente, que se han puesto en contacto previo, se mezclan con el catalizador de Ziegler-Natta a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 30 °C, preferentemente en el intervalo de 5 °C a 20 °C, durante hasta 15 minutos. La mezcla de TEAL, el donante de electrones externo y el catalizador de Ziegler-Natta se polimeriza previamente con propileno a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 10 °C a 30 °C, durante de 1 a 30 minutos, preferentemente de 2 a 20 minutos.

La polimerización de propileno y el uno o más comonómeros se lleva a cabo de acuerdo con técnicas conocidas. La polimerización puede, por ejemplo, llevarse a cabo en propileno líquido como medio de reacción. También puede llevarse a cabo en un diluyente, tal como un hidrocarburo inerte (polimerización de la suspensión espesa) o en la fase gas. Para la presente invención, el polímero de propileno se produce preferentemente mediante polimerización en propileno líquido a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 100 °C. Preferentemente, las temperaturas están en el intervalo de 60 °C a 80 °C. La presión puede ser atmosférica o superior. Preferentemente, la presión es de entre 25 bares y 50 bares.

El polímero de propileno de la presente invención que comprende al menos dos fracciones de polímero de propileno de diferentes índices de fluido se puede producir en al menos dos reactores de polimerización secuencial en presencia de un solo catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, en el que la concentración de hidrógeno en al menos una de las reactores de polimerización es diferente de la o las concentraciones de hidrógeno en el o los reactores de polimerización restantes.



El procedimiento para la producción del polímero de propileno de la presente invención se lleva a cabo en presencia de

- 5 (i) un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, comprendiendo dicho catalizador de Ziegler-Natta un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos soportados sobre haluro de magnesio en forma activa,
- (ii) un compuesto orgánico de aluminio (Al),
- (iii) un donante de electrones externo (DE), y
- (iv) hidrógeno;

y comprende las etapas de

- 10 (a) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonómero en un primer reactor de polimerización para producir una primera fracción de polímero de propileno;
- (b) transferencia de dicha primera fracción de polímero de propileno a un segundo reactor de polimerización; y
- (c) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonómero en un dicho segundo reactor de polimerización para producir una segunda fracción de polímero de propileno,
- 15 (f) recuperación de dicho polímero de propileno después del último de los reactores de polimerización.

20 en el que la concentración de hidrógeno en al menos uno de los reactores de polimerización secuenciales es diferente de la concentración de hidrógeno en los reactores de polimerización restantes, y en el que la concentración de hidrógeno en al menos uno de los reactores de polimerización se controla de forma que se produzca en el mismo la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo como se ha definido anteriormente, a fin de producir el polímero de propileno de la presente invención como se ha definido anteriormente. Con respecto a la etapa (a) se prefiere que dicha primera fracción de polímero de propileno se produzca mediante la polimerización de propileno y al menos un comonómero. Con respecto a la etapa (c) se prefiere que dicha segunda fracción de polímero de propileno se produzca mediante la polimerización de propileno y al menos un comonómero.

25 Aunque el número de reactores de polimerización no está limitado, se prefiere, sin embargo, por razones prácticas, usar dos, tres o cuatro reactores secuenciales de polimerización, más preferentemente dos o tres reactores de polimerización secuenciales y, lo más preferentemente, dos reactores de polimerización secuenciales. Si dicho procedimiento para la producción del polímero de propileno de la presente invención se lleva a cabo en más de dos reactores de polimerización secuenciales, dicho procedimiento comprende además las etapas de

- 30 (d) transferir las fracciones de polímero de propileno combinadas producidas en los reactores de polimerización anteriores a un reactor de polimerización adicional; y
- (e) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonómero en un dicho otro reactor de polimerización para producir otra fracción de polímero de propileno.

35 Dependiendo del número de reactores de polimerización, las etapas (d) y (e) se pueden repetir. Con respecto a la etapa (e) se prefiere que dicha otra fracción de polímero de propileno se produzca mediante la polimerización de propileno y al menos un comonómero.

40 En el caso de al menos dos reactores de polimerización secuenciales, la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo dentro de los intervalos definidos anteriormente, se puede producir en cualquiera de los reactores de polimerización. Por ejemplo, en el caso de dos reactores de polimerización, la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo puede producirse en el primero o en el segundo reactor de polimerización. No obstante, se prefiere que la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo se produce en el primer reactor de polimerización.

45 Con la condición de que la cantidad total de la al menos un comonómero del polímero de propileno y de las fracciones de polímero de propileno de la presente invención cae dentro de los intervalos definidos anteriormente, el al menos un comonómero puede introducirse en los al menos dos reactores de polimerización secuenciales de tal manera que las fracciones de polímero de propileno producidas en cada uno de estos reactores de polimerización contienen los mismos o diferentes contenidos del al menos un comonómero, como se proporciona en % en peso con respecto al peso total de la fracción de polímero de propileno respectiva. Para los fines de la presente invención se prefiere que el al menos un comonómero se introduce en los al menos dos reactores de polimerización secuenciales de tal manera que o bien todas las fracciones de polímero de propileno del polímero de propileno tienen el mismo contenido de comonómero, en % en peso con respecto al peso total de la fracción de polímero de propileno respectiva, o bien el contenido de comonómero de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo es tal que contiene al menos 80 % en peso y como máximo 95 % en peso del contenido total de comonómero del polímero de propileno.

En el caso de que el al menos un comonomero se introduzca en los al menos dos reactores de polimerización secuenciales de una manera tal que todas las fracciones de polímero de propileno del polímero de propileno tengan el mismo contenido de comonomero, es más preferible que el al menos un comonomero se introduzca de tal manera que en relación con el contenido de comonomero de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo, el contenido de comonomero de las otras fracciones de polímero de propileno sea de 70 % a 130 %, incluso más preferentemente de 80 % a 120 %, todavía incluso más preferentemente de 90% a 110 %, y lo más preferentemente de 95 % a 105 %, con la condición de que el al menos un comonomero se introduzca en cada uno de los al menos dos reactores de polimerización secuenciales, es decir, que cada una de las fracciones de polímero de polipropileno producidas comprenda comonomero.

En el caso de dos reactores de polimerización secuenciales, el contenido de comonomero total del polímero de propileno se introduce en el primero o el segundo o ambos reactores de polimerización. Si el contenido total de comonomero del polímero de propileno se introduce en un solo reactor, está claro que el contenido de comonomero de la fracción de polímero de propileno producido en el mismo debe adaptarse en consecuencia, teniendo en cuenta la contribución del reactor de polimerización correspondiente al peso total del polímero de propileno. No obstante, se prefiere que el comonomero se introduzca en ambos reactores a fin de producir el polímero de propileno y las respectivas fracciones de polímero de propileno definidas anteriormente en esta solicitud.

El polímero de propileno de la presente invención se usa en la producción de artículos termoconformados, en particular en la producción de artículos termoconformados transparentes. Los ejemplos de dichos artículos son recipientes de almacenamiento de alimentos, vasos para beber, etc.

Los artículos termoconformados se producen generalmente mediante un procedimiento de dos etapas, en el que en la primera etapa se produce una lámina mediante la extrusión en fundido de un polímero y en la segunda etapa se da forma a dicha lámina (etapa de termoconformado). Las dos etapas pueden seguirse directamente una a la otra (termoconformado en línea) o pueden no seguirse directamente una a la otra, en cuyo caso la lámina producida se almacena primero y sólo después es alimentada a la etapa de termoconformado.

La lámina puede producirse en cualquier línea de extrusión en fundido de láminas, comprendiendo el procedimiento de producción, por ejemplo, las etapas de

(I-a) alimentar el polímero de propileno de la presente invención en un extrusor,

(I-b) fundir el polímero de propileno en el extrusor,

(I-c) opcionalmente pasar el polímero de propileno fundido a través de una bomba de fusión,

(I-d) extruir el polímero fundido a través de una boquilla de ranura, y

(I-e) enfriar la lámina.

La temperatura de fusión del polímero de propileno está generalmente en el intervalo de 200 °C a 280 °C, preferentemente en el intervalo de 210 °C, a 270 °C. Dado que el procedimiento para la producción de la lámina es bien conocido por el experto, no se considera necesario realizar una descripción adicional. En los ejemplos se proporcionan las condiciones de producción de lámina ilustrativas.

La segunda etapa, la etapa de termoconformado, se puede realizar en cualquier máquina de termoconformado que comprenda una sección de calentamiento y de conformado, comprendiendo dicho procedimiento de termoconformado las etapas de

(II-a) calentar la lámina hasta una temperatura a la que es blanda,

(II-b) colocar la lámina blanda sobre o en un molde, obteniendo de este modo una lámina formada,

(II-c) enfriar la lámina formada hasta una temperatura a la que puede mantener su forma, y

(II-d) retirar la lámina formada del molde.

En la etapa de termoconformado, el polímero de propileno de la presente invención se puede procesar en condiciones que son comparables a las condiciones usadas para un polímero de propileno de la técnica anterior.

Los presentes inventores han observado con sorpresa que el uso del polímero de propileno de la presente invención permite ampliar la ventana de procesamiento en la etapa de termoconformado, en comparación con el polipropileno de la técnica anterior, tal como un homopolímero de propileno. Por lo tanto, el polímero de propileno de la presente invención permite un procesamiento más fácil en la etapa de conformado. Al mismo tiempo, el polímero de propileno de la presente invención tiene propiedades mecánicas que son comparables a las de un homopolímero de propileno de la técnica anterior.

En consecuencia, la presente invención también divulga el uso del polímero de propileno como se ha definido anteriormente en el termoconformado para ampliar la ventana de termoconformado en al menos 0,5 °C en comparación con un homopolímero de propileno con una sola fracción de homopolímero de propileno y un cumplimiento de recuperación de  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$  de termoconformado esencialmente en las mismas condiciones. Preferentemente, la ventana de termoconformado se amplía en al menos 0,6 °C, más preferentemente en 0,8 °C, incluso más preferentemente en lo menos 1,0 °C y lo más preferentemente en al menos 1,2 °C.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran las ventajas de la presente invención y también dan las condiciones de procesamiento de ejemplo para la producción de la lámina y las etapas de conformado. Se considera que está dentro de las habilidades de los expertos en la técnica de termoconformado adaptar estas condiciones de procesamiento a su/su equipo específico.

### Procedimientos de ensayo

El índice de fluidez (IF) se midió de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, usando un peso de 2,16 kg y una temperatura de 230 °C.

El módulo de flexión se determinó de acuerdo con la norma ISO 178: 2001.

La resistencia al impacto Izod con muesca se determinó de acuerdo con la norma ISO 180/A: 2.000 a 23 °C.

La carga superior de los vasos termoconformados se determinó de acuerdo con la norma ISO12048: 1994.

La neblina se midió de acuerdo con la norma ISO 14782: 1999 sobre placas moldeadas por inyección que tienen un espesor de 1 mm.

El contenido total de etileno total (% en peso de  $\text{C}_2$ ) con respecto al peso total del polímero de propileno se determina mediante análisis de RMN de gránulos de acuerdo con el procedimiento descrito por G.J. Ray et al. in *Macromolecules*, vol. 10, n° 4, 1977, p. 773-778.

Las sustancias solubles en xileno (SX) se determinaron como sigue: Se pesaron 4,5 y 5,5 g de polímero de propileno se pesaron en un matraz y se añadieron 300 ml de xileno. El xileno se calentó en agitación a reflujo durante 45 minutos. La agitación se continuó durante 15 minutos exactamente sin calentamiento. El matraz se colocó después en un baño con termostato fijado a 25 °C +/- 1 °C durante 1 hora. La solución se filtró a través de papel de filtro Whatman n° 4 y se recogieron exactamente 100 ml de disolvente. El disolvente se evaporó después y el residuo se secó y se pesó. El porcentaje de sustancias solubles en xileno ("SX") se calculó después conforme a

$$\text{SX (en \% en peso)} = (\text{Peso del residuo/peso total inicial de PP}) * 300$$

El cumplimiento de recuperación se determina a 230 °C usando un reómetro de tensión giratorio de placas paralelas. La muestra está contenida entre dos discos paralelos coaxiales en un horno lleno de nitrógeno. La prueba consiste en el seguimiento de la respuesta a la tensión cuando el estrés se ha eliminado después de un ensayo de fluencia. Para el ensayo de fluencia se aplica una tensión de 600 Pa. Después, el cumplimiento de recuperación es la tensión recuperable dividida por la tensión aplicada durante la fluencia.

La ventana de termoconformado se determina como sigue: La lámina que tiene un espesor de 1 mm se produce en una línea de extrusión en fundido (véase la sección sobre la extrusión de la lámina más adelante) y se almacena en condiciones ambientales durante 7 días. Después, la lámina se somete a termoconformado mediante presión asistida por BLUG formando en una máquina de termoconformado de Gabler Swing en tazas que tienen una profundidad de 50 mm y un diámetro interior de 85 mm en la parte superior y 65 - 67 mm en la parte inferior con un borde de 5 mm en la parte superior usando un molde de cuatro veces, con lo cual solamente uno de los moldes se usa para tomar las muestras para la determinación de la ventana de termoconformado. Los ajustes iniciales del horno para calentar la lámina se eligen de manera tal que la lámina alcanza una temperatura a la que solo puede ser termoconformado, y se produjo un total de 5 tazas del mismo molde. Después, la temperatura de la lámina se aumenta en incrementos de 1 °C, con lo que de nuevo se produjo un total de 5 tazas del mismo molde a cada temperatura, hasta que la lámina ya no puede someterse a termoconformado. Las tazas recogidas se someten después a una prueba de compresión dinámica para determinar la carga superior, el promedio de la carga superior de las 5 tazas producidas bajo condiciones idénticas se toma y se representa frente a la respectiva temperatura de la lámina. La curva trazada tiene forma de campana, es decir, la carga superior tiene un máximo: Después, dicha curva se aproxima mediante una ecuación polinómica de 4º grado de la forma general  $Y = a \cdot X^4 + b \cdot X^3 + c \cdot X^2 + d \cdot X + e$ , que a continuación se usa en la determinación de la ventana de termoconformado. La ventana de termoconformado se define como el intervalo de las temperaturas de la lámina a la que la carga de la carga superior es al menos 80 % de la carga superior máxima determinada para la lámina respectiva.

### Polímeros de propileno

Los polímeros de propileno del ejemplo (Ej. 1) y los ejemplos comparativos (ej. comp. 1 a 3) se produjeron en una planta industrial de polimerización de propileno que tiene dos reactores de bucle secuenciales. Como catalizador se usa un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta comercialmente disponible con un ftalato como donante interno. Como donante externo se usaron (ciclohexil)(metil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (denominado "C") o (ciclopentil)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (denominado "D") como se indica en la tabla 1, en la que n.a. es para indicar los casos en los que no se dispone de datos. Otras condiciones de polimerización se dan en la tabla 1 también, en la que el contenido de etileno se da como % en peso con respecto al peso total de la fracción de polímero de propileno producida en el bucle respectivo. Las propiedades de los polímeros de propileno obtenidos de este modo se dan en la tabla 2. A los polímeros de propileno obtenidos de este modo se añadieron antioxidantes y un agente de nucleación en una cantidad suficiente para evitar la excesiva respuesta de degradación para dar como resultado el nivel deseado de transparencia.

El índice de fluidez (IF<sub>final</sub>) del polímero de propileno producido en el segundo reactor de polimerización se calcula usando la siguiente ecuación

$$\text{Log}(IF_{\text{final}}) = w_1 \cdot \text{Log}(IF_1) + w_2 \cdot \text{Log}(IF_2)$$

en el que IF<sub>1</sub> e IF<sub>2</sub> son los índices de fluidez de las fracciones de polímero de propileno producidas en la primera etapa, el segundo reactor de polimerización, y w<sub>1</sub> y w<sub>2</sub> y son las respectivas fracciones en peso de las fracciones de polímero de propileno producidos en la primera etapa, el segundo reactor de polimerización tal como se expresa en % en peso del polímero de propileno total producido en los dos reactores de polimerización juntos. Estas fracciones en peso habitualmente se conocen también como la contribución por el reactor de polimerización respectivo.

Más en general, el índice de fluidez (IF<sub>final</sub>) del polímero de propileno de la presente invención se puede calcular de acuerdo con

$$IF_{\text{final}} = \sum_i^{i=n} w_i \cdot \text{Log}(IF_i)$$

en la que w<sub>i</sub> es la fracción en peso de la fracción de polímero de propileno respectiva i tal como se expresa en % en peso del polímero de propileno total producido en todos los reactores de polimerización, IF<sub>i</sub> es el índice de fluidez de la fracción i de polímero de propileno respectiva, y n es el número de fracciones de polímero de propileno.

El contenido de etileno general del polímero de propileno, abreviado como % de C<sub>2</sub><sub>final</sub>, se puede calcular de acuerdo con

$$\%C_{2\text{final}} = w_1 \cdot \%C_{21} + w_2 \cdot \%C_{22}$$

en la que % C<sub>21</sub> y % C<sub>22</sub> son los contenidos de comonómero de etileno de las fracciones de polímero de propileno producidas en la primera etapa. El segundo reactor de polimerización, y w<sub>1</sub> y w<sub>2</sub> y son las respectivas fracciones en peso de las fracciones de polímero de propileno producidos en la primera etapa, el segundo reactor de polimerización tal como se expresa en % en peso del polímero de propileno total producido en los dos reactores de polimerización juntos. Estas fracciones en peso habitualmente se conocen también como la contribución por el reactor de polimerización respectivo. Usando esta ecuación, se puede calcular el contenido de etileno de la fracción de polímero de propileno producida en el segundo reactor de polimerización.

35

Tabla 1

|                                     | Unidad    | Ej. 1     | Ej. comp. 1 | Ej. comp. 2 | Ej. comp. 3 |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Donante externo (DE) de catalizador |           | Ftalato D | Ftalato C   | Ftalato C   | Ftalato D   |
| Activación del catalizador          |           |           |             |             |             |
| TEAL/Propileno                      | g/kg      | 0,20      | na          | 0,20        | 0,16        |
| TEAL/DE                             | g/g       | 3,5       | na          | 20          | 4           |
| Bucle 1                             |           |           |             |             |             |
| Temperatura                         | °C        | 70        | 71          | 72          | 70          |
| Hidrógeno                           | vpm       | 470       | n.a.        | 210         | 460         |
| Bucle de contribución 1             | %         | 59        | 61          | 53          | 57          |
| Contenido de etileno                | % en peso | 0,4       | 0           | 0           | 0           |
| Bucle 2                             |           |           |             |             |             |
| Temperatura                         | °C        | 65        | 66          | 68,5        | 65          |
| Hidrógeno                           | vpm       | 6020      | n.a.        | 33,00       | 5600        |
| Contenido de etileno (calc.)        | % en peso | 0,4       | 0           | 0           | 0           |
| IF <sub>2</sub> (calc.)             | dg/min    | 42,5      | 30          | 18,3        | 29          |

Tabla 2

|                               | Unidad                            | Ej. 1 | Ej. comp. 1 | Ej. comp. 2 | Ej. comp. 3 |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|
| IF                            | dg/min                            | 3,5   | 3,0         | 3,3         | 3,5         |
| Sustancias solubles en xileno | % en peso                         | 2,3   | 4,0         | 3,3         | 1,7         |
| Cumplimiento de recuperación  | 10 <sup>-4</sup> Pa <sup>-1</sup> | 6,7   | 5,6         | 6,4         | 7,4         |
| Contenido de comonomero       | % en peso                         | 0,4   | 0           | 0           | 0           |
| T <sub>fusión</sub>           | °C                                | 162   | 165         | 164         | 165         |
| Módulo de flexión             | MPa                               | 1960  | 1700        | 1890        | 2100        |
| Izod, con muesca, 23 °C       | kJ/m <sup>2</sup>                 | 5,0   | 5,5         | 55          | 4,1         |
| Neblina (1 mm)                | %                                 | 28    | 32          | 30          | 29          |

### Extrusión de la lámina

- 5 Los polímeros de propileno del Ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se extruyeron en una lámina de 1 mm de espesor en una línea de extrusión de láminas de 1 m de anchura Reifenhäuser con una pila de rodillo de enfriamiento vertical, una extrusora de 70 mm que tiene una relación entre la longitud y el diámetro (L/D) de 33, una bomba de fusión y un troquel de percha. Las condiciones de extrusión se indican en la tabla 3.

Tabla 3

|   |                |           |
|---|----------------|-----------|
| Temperaturas del extrusor               | Zona 1         | 230 °C    |
|   | Zonas 2 - 10   | 240 °C    |
| Temperaturas del troquel                |                | 240 °C    |
| Temperatura del rodillo de enfriamiento | Parte inferior | 80 °C     |
|   | Parte central  | 105 °C    |
|   | Parte superior | 105 °C    |
| Espacio del troquel                     |                | 1200 μm   |
| Velocidad del rodillo                   |                | 3,5 m/min |

**Termoconformado**

5 La lámina obtenida de este modo se termoconformó como se ha descrito anteriormente para la determinación de la ventana de termoconformado. Las condiciones de termoconformado se dan en la Tabla 4. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, la ventana de termoconformado puede determinarse. La tabla 4 también indica como la "lámina de temperatura más baja para el formado", la temperatura más baja a la que se produjeron las tazas termoconformadas, es decir, la temperatura a la cual la lámina puede termoconformarse. Los resultados para la ventana de termoconformado y la carga máxima superior se indican en la tabla 5.

Tabla 4

|  | Unidad            | Ej. 1 | Ej. comp. 1 | Ej. comp. 2 | Ej. comp. 3 |
|--|-------------------|-------|-------------|-------------|-------------|
| Temperatura ambiente                                 | °C                | 17-18 | 17 - 18     | 17-18       | 17 - 18     |
| Ciclo  | min <sup>-1</sup> | 17,8  | 17,8        | 17,8        | 17,8        |
| Temperatura más baja de la lámina para el conformado | °C                | 145   | 147         | 148         | 151         |
| Tiempo de demora del estirado                        | s                 | 0,35  | 0,35        | 0,35        | 0,35        |
| Aire   |                   | 0,6 4 | 0,6 4       | 0,6 4       | 0,6 4       |
| Tiempo de demora                                     | s                 |       |             |             |             |
| Presión  | bar               |       |             |             |             |
| Tiempo de conformado                                 | s                 | 1,5   | 1,5         | 1,5         | 1,5         |

Tabla 5

|  | Unidad | Ej. 1 | Ej. comp. 1 | Ej. comp. 2 | Ej. comp. 3 |
|--|--------|-------|-------------|-------------|-------------|
| Carga superior máxima                    | N      | 290   | 240         | 270         | 280         |
| Anchura de la ventana de termoconformado | °C     | 5,0   | 3,5         | 4,2         | 3,7         |

10 Los presentes inventores se han sorprendido mucho al ver que las tazas termoconformadas hechas con el polímero de propileno de la presente invención retienen las propiedades mecánicas de un homopolímero de propileno, pero al mismo tiempo tienen una ventana de procesamiento significativamente más amplia.

15 En las condiciones industriales, se ha demostrado que el polímero de propileno del ejemplo 1 permite un acortamiento del tiempo de ciclo de termoconformado en 8 % a 25 % en la producción de tazas para beber, con

respecto al tiempo de ciclo con el polímero de propileno de los ejemplos comparativos 1 y 2 para el mismo artículo termoconformado.

## REIVINDICACIONES

1. Polímero de propileno que comprende al menos un comonomero y al menos dos fracciones de polímero de propileno de diferente índice de fluidez, **caracterizándose** dicho polímero de propileno **por**
  - 5 – un índice de fluidez en el intervalo de 0,5 dg/min a 8,0 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L a 230 °C y 2,16 kg,
  - un contenido de sustancias solubles en xileno en el intervalo de 1,0 % en peso al 4,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, determinado usando el procedimiento de la parte experimental de la descripción, y
  - 10 – un cumplimiento de recuperación de al menos  $6,0 \cdot 10^{-4}$  Pa-1 y de como máximo  $7,5 \cdot 10^{-4}$  Pa-1, determinado a 230 °C usando un reómetro de tensión giratorio de placas paralelas como se divulga en la parte experimental de la descripción,
  - un contenido total de comonomero del 0,1 % en peso al 1,0 % en peso respecto al peso total del polímero de propileno, determinado mediante análisis RMN, como se divulga en la parte experimental de la descripción,
  - 15 en el que dicha fracción con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez el intervalo de 0,2 dg/min a 1,0 dg/min, determinado según la norma ISO 1133, condición L a 230 °C y 2,16 kg, y en el que cada una de las al menos dos fracciones de polímero de propileno tiene sustancialmente el mismo contenido de comonomero, o en donde la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo tiene al menos el 80 % en peso y como máximo el 95 % en peso del contenido total de comonomero del polímero de propileno.
- 20 2. Polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el índice de fluidez está en el intervalo de 1,0 dg/min a 5,0 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L a 230 °C y 2,16 kg.
3. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido total de comonomero está en el intervalo del 0,2 % en peso al 0,8 % en peso con respecto al peso total del polímero de propileno determinado mediante análisis de RMN.
- 25 4. Polímero de propileno de acuerdo una cualquiera con las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de sustancias solubles en xileno está en el intervalo del 1,3 % en peso al 3,5 % en peso con respecto al peso total del polímero de propileno determinado usando el procedimiento de la descripción.
5. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cumplimiento de recuperación es al menos  $6,2 \cdot 10^{-4}$  Pa-1 determinado a 230 °C usando un reómetro de tensión giratorio de placas paralelas.
- 30 6. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cumplimiento de recuperación es como máximo  $7,3 \cdot 10^{-4}$  Pa-1 determinado a 230 °C usando un reómetro de tensión giratorio de placas paralelas.
7. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,3 dg/min a 0,9 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L a 230 °C y 2,16 kg.
- 35 8. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de propileno comprende del 50 % en peso al 70 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo.
- 40 9. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que cada una de las al menos dos fracciones de polímero de propileno tiene sustancialmente el mismo contenido de comonomero y, en relación con el contenido de comonomero de la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo, el contenido de comonomero de las otras fracciones de polímero de propileno es del 70 % al 130 %, con la condición de que cada una de las al menos dos fracciones de polímero de propileno comprende comonomero.
- 45 10. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 60 % en moles de la cantidad total de comonomero está presente como unidades de comonomero individuales.
11. El artículo termoconformado que comprende el polímero de propileno de las reivindicaciones 1 a 10.
- 50 12. Procedimiento para la producción del polímero de propileno de las reivindicaciones 1 a 10 en al menos dos reactores de polimerización secuencial en presencia de



- (i) un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, comprendiendo dicho catalizador de Ziegler-Natta un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos soportados sobre haluro de magnesio en forma activa,
- (ii) un compuesto orgánico de aluminio (Al),
- 5 (iii) un donante de electrones externo (DE), y
- (iv) hidrógeno;

comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- (a) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonomero en un primer reactor de polimerización para producir una primera fracción de polímero de propileno;
- 10 (b) transferencia de dicha primera fracción de polímero de propileno a un segundo reactor de polimerización; y
- (c) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonomero en un dicho segundo reactor de polimerización para producir una segunda fracción de polímero de propileno,
- (f) recuperación de dicho polímero de propileno después del último de los reactores de polimerización.

15 en el que la concentración de hidrógeno en al menos uno de los reactores de polimerización secuenciales es diferente de la concentración de hidrógeno en los reactores de polimerización restantes, y en el que la concentración de hidrógeno en al menos uno de los reactores de polimerización se controla de forma que se produzca en el mismo la fracción de polímero de propileno con el índice de fluidez más bajo como se ha definido anteriormente, a fin de producir el polímero de propileno de las reivindicaciones 1 a 10.

20 **13.** Uso del polímero de propileno de las reivindicaciones 1 a 10 en el termoconformado para ampliar la ventana de termoconformado en al menos 0,5 °C en comparación con un homopolímero de propileno con una sola fracción de homopolímero de propileno y un cumplimiento recuperación de  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$  determinada a 230 °C usando un reómetro de tensión giratorio de placas paralelas, termoconformado esencialmente en las mismas condiciones.

25